

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Examined patent application publication number : **64-340**

Date of publication of Examined patent application : **01.06.1989**

(11)Publication number : **59-213610**

(43)Date of publication of application : **03.12.1984**

(51)Int.CI.

C01B 31/02

H01M 8/02

(21)Application number : **58-085699**

(71)Applicant : **SHOWA DENKO KK**

(22)Date of filing : **18.05.1983**

(72)Inventor : **WATANABE MAKOTO**
UEMURA TAKEO
MURAKAMI SHIGERU

(54) CARBONACEOUS MOLDED BODY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbonaceous molded body, which is compact and impermeable to air and having excellent electroconductivity, by adding a thermosetting resin having a limited amt. of nonvolatile matter to powdered graphite having a specified aspect ratio and grain size, kneading, molding, and curing.

CONSTITUTION: The 12W34pts.wt. phenolic or other thermosetting resin having $\geq 65\%$ nonvolatile matter is added to 100pts.wt. powdered graphite having ≤ 3 aspect ratio and $\leq 104\mu$ grain size wherein its 10W80% is regulated to $\leq 50\mu$. The mixtue is kneaded, compression-molded with dies etc., and then cured by heat treatment or hot press or the like. In this way, the carbonaceous molded body, having $\leq 0.03\Omega\text{-cm}$ electric resistivity and $1 \times 10^{-4}\text{cm}^3/\text{sec}$ air permeability, can be obtained. This method is suitable for manufacturing a separator of a fuel cell etc.

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特許公報(B2)

昭64-340

⑬ Int. Cl.⁴
C 04 B 26/12
// H 01 M 8/02

識別記号 庁内整理番号
8218-4G
Z-7623-5H

⑭ 公告 昭和64年(1989)1月6日

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 炭素成形体及びその製造法

⑯ 特 願 昭58-85699

⑰ 公 開 昭59-213610

⑱ 出 願 昭58(1983)5月18日

⑲ 昭59(1984)12月3日

⑳ 発 明 者 渡 辺 誠 長野県大町市仁科町3167
㉑ 発 明 者 植 村 武 夫 長野県大町市大字大町6953の4
㉒ 発 明 者 村 上 繁 長野県大町市大字大町8326の48
㉓ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門二丁目10番12号
㉔ 代 理 人 弁理士 寺 田 實
審 査 官 山 岸 勝 喜
㉕ 参 考 文 献 特公 昭50-11355 (JP, B1)

1

㉖ 特許請求の範囲

1 熱硬化性樹脂10~25重量%を結合剤とし、黒鉛粉末を骨材とする成形体において、該黒鉛粉末はアスペクト比3以下、粒度が $104\mu m$ 以下でかつその10~80%が $50\mu m$ 以下であり、前記成形体の電気比抵抗が $0.03\Omega-cm$ 以下、通気率が $1 \times 10^{-4} cm^3/秒$ 以下である炭素成形体。

2 成形体の厚さが $0.1mm \sim 5mm$ である特許請求の範囲第1項記載の炭素成形体。

3 アスペクト比が3以下、粒度が $104\mu m$ 以下でかつその10~80%が $50\mu m$ 以下である黒鉛粉末100重量部に対し、不揮発分65%以上(135°C、1時間、JIS K-6909)の熱硬化性樹脂12~34重量部を加え、混練し、成形した後、硬化させることを特徴とする電気比抵抗 $0.03\Omega-cm$ 以下、通気率 $1 \times 10^{-4} cm^3/秒$ 以下である炭素成形体の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、炭素成形体及びその製造法に関し、この成形体は水素、アルコール等を燃料とする燃料電池のセパレーター等に好適なものである。

燃料電池は、通常いくつかの単位電池を直列に接続して使用される。各電池間は電解液、ガス等に対して不通気性のセパレーターで仕切られている。セパレーターは電気に対しては高伝導性であることが必要である。

従来この種の材料としては黒鉛粉末に熱硬化性

2

樹脂等の結合剤を加え、混練、成形、焼成し、さらに不通気性、電導性を向上させるため前記結合剤を含浸し、焼成して製品とする方法がある。この方法は焼成しているので耐熱性が良好である利点があるが、焼成によつて気孔が生ずるため、通常は含浸工程が必要となり、コスト高になる欠点がある。

さらに黒鉛粉末を熱硬化性樹脂を用いて成形したままで製品とする方法もある(特公昭50-11355)。熱硬化性樹脂自体は電導性でないため、この成形体の電導性を高めるためには前記公報に記載されているように黒鉛粉末の粒度分布を細かく規定しなければならず、工程が複雑になるばかりでなく、また通常の粉砕等でその粒度にしても、成形体の緻密性等が十分でないため、電導性も良好とは云えない。

本発明は黒鉛粉末として特定のものを使用して粉末の充填を高め、熱硬化性樹脂の添加量を少なくすることにより、緻密にして不通気性、電導性にも優れた成形体を得ることに成功したものである。

熱硬化性樹脂を硬化しただけで本発明の成形体が十分に電導性が高いのは、黒鉛粉末と熱硬化性樹脂とは漏れ性が悪いため、樹脂の量が少ない場合は樹脂は黒鉛粉末同志の接触面には殆んど存在せず、粒子間に形成される空所に優先的に存在す

ることになるので粒子同志間の接触面での電導性が下らないことに起因するものと推定される。このことは黒鉛粉末のみを圧縮してその比抵抗を測定してみると本発明の成形体と大差がないことから裏付けられる。

本発明において黒鉛粉末はアスペクト比が3以下であることが必要である。アスペクト比は粒子の長径と短径の比でこれが大きい程扁平であり、最小が1で、これは球あるいは球状多角形である。アスペクト比の測定法は走査型電子顕微鏡により写真撮影を行ない各粒子の長径及び短径をサンプル数200~300個について測定する。

黒鉛粉末のアスペクト比は通常天然黒鉛の場合で50前後、人造黒鉛の粉碎品で5~10位である。このような扁平な粒子では充填性、成形性がよくないため、密度が上らず、不通気性、電導性等の特性が満足すべきものにならない。

一般の黒鉛粉末はアスペクト比が大きい、即ち比表面積が大きい為、成形に必要とする熱硬化性樹脂等のバインダー量が多くなる。この為、低い電気比抵抗の成形体を得るには特公昭50-11355号に記載が有るようにイソプロピルアルコール等の蒸発性有機溶媒を使用する等の工夫が必要となる。しかし蒸発性有機溶媒を使うと加熱、加圧成形中に大量のガスが発生し、このガスが系外に排出される際、ピンホール等が発生し、不通気性に劣るものになる。本発明においては黒鉛粉末のアスペクト比が3以下のものを用いることにより、充填性に富み、少ないバインダー量で蒸発性有機溶媒が不要となり、小さい電気比抵抗と不通気性に優れた成形体を得ることができる。

本発明においては黒鉛粉末はアスペクト比が3以下であることを必要とする。粒子は種々のアスペクト比のものの集合体となるが、本発明においては大部分、即ち約70%（個数%）以上の粒子がアスペクト比3以下であればよい。この範囲を越えるとセパレーターのように薄板状の成形体を製造する場合、ヒビ割れ等成形不良が多く発生したり、成形密度が上らない。またアスペクト比が大きいと、薄板成形の場合、板の両面より加圧するのが普通であり、粒子の長手方向が板の面方向に揃うので、板の厚さ方向に対しては導電性が低く、燃料電池には不利である。

黒鉛粉末は細かいことが必要であるが、微粉の

みでも成形性が悪い、これに細粉が混合したものがよく、具体的には全体が $104\mu\text{m}$ 以下で、かつその10~80%が $50\mu\text{m}$ 以下である。そして実際には篩によつて分級するので、全体が $104\mu\text{m}$ 以下とは150メツシュの篩を用いたときその通過量が90%以上のものであればよい。成形性が悪いと成形体密度の均一性に欠け、粗密の部分が生じかつヒビ不良が発生し易い。

この黒鉛粉末のアスペクト比については、黒鉛の種類により粉碎しただけでアスペクト比が3以下のものはそのままでもよいが、通常は、磨砕機や混和機に黒鉛粉末と水を入れ、湿式回転等により磨砕をしながら粉碎し、或いは粉碎後傾斜振動板のような装置で処理して、アスペクト比を3以下とする。

本発明の成形体はこれらの黒鉛粉末が10~25重量%の熱硬化性樹脂によつて結合されている。熱硬化性樹脂としては、好ましくはフェノール樹脂であるが、その他のエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂なども使用可能である。フェノール樹脂が好ましいものは成形体の特性が優れていること、かつ安価である等の理由による。

樹脂の量が10重量%未満では成形体、特に薄板の場合、実用的強度がなく、また流体に対する不浸透性も十分でない。反面、25重量%を越えると電気伝導性が下る。

炭素成形体は黒鉛粉末が高密度に充填されており、樹脂の量は比較的わずかなので、電気比抵抗が $0.03\Omega\text{-cm}$ 以下、通気率 $1\times 10^{-4}\text{cm}^3/\text{秒}$ 以下であり、電池のセパレーターとしても十分に実用化可能なものである。また曲げ強度は $600\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上であり問題はない。セパレーターでは通常その厚さは $0.1\sim 5\text{mm}$ の範囲で使用される。そして一般にはセパレーターは、第1図の成形法からわかるように片面あるいは両面（図示）に多数の溝が設けられている。なお、前記で通気率は室温における H_2 ガス1気圧での値である。

次に製法について説明する。

熱硬化性樹脂は成形体の硬化時に気泡が生じないようにするため、不揮発分が65%以上のものが適する。また樹脂の粘度が低過ぎても成形体の形状保持等に好ましくないため、27000センチポアズ（ 25°C ）以上が適当である。

黒鉛粉末と樹脂の混合は硬化後の樹脂含有量

が、10～25重量%になるようにするが、それには樹脂として不揮発分65%以上のものを使用した場合、黒鉛粉末100重量部に対し、樹脂12～3.4重量部使用すればよい。

これらの混合物は充分混練し、ペースト状にするが、その可塑性を向上させるため、デンプン、デキストリン、小麦粉を少量、例えば0.1～2%程度混合することは効果がある。混練は室温でよいが好ましくは0.2～2 kg/cm²程度の加圧状態で混練する。

成形は例えば第1図のような方法で行なう。図で1は型枠で2は上型、3は下型である。図では上型と下型は互いに直交方向に溝が設けてある。混練したペーストの所定量を下型3の上にほぼ一様に載せ、これを型枠1に入れ、上型2を用いて、上下から圧縮成形する。これを型に入れたまま常圧、100℃程度で予熱する。次いで150～200℃程度、100～200 kg/cm²程度でホットプレス成形する。5～20分程度保持した後室温まで冷却する。

実施例

人造黒鉛を粉砕機アトマイザー（不二パウダル株式会社製）で粉砕し、さらにマルメライザー（同社製）で磨砕し、分級して次の黒鉛粉末を得た。

アスペクト比	粒 度
3 以下	104 μ m篩下、44 μ m篩下
90%	全 量 50%

結合剤には、フェノール樹脂（昭和ユニオン合成樹脂製、BXL-274）で粘度は32000CPS(25℃)、不揮発分(135℃、1時間)73.6%である。

上記黒鉛粉末100重量部にフェノール樹脂22重量部を加え、加圧混和機（混和機内に回転する双腕翼を備え、上部の蓋でペーストを加圧）で圧力1.0 kg/cm²（前記蓋の圧力）にして室温で混和した。

混和ペーストを第1図に示す装置で薄板に成形した。初めに型に入れたまま常圧下、100℃で20分間予熱し、次いで160℃、180 kg/cm²で5分間保持する。ここで得られた薄板はやや反りがあつたのでこれを平板にはさんで、200℃180 kg/cm²で5分間保持した。

ここで得られた薄板は以下の特性を有し、電池のセパレーターに要求される特性を満足してい

た。

嵩密度、電気比抵抗、曲げ強さ、通気率 (g/cm ³) (Ω-cm) (kg/cm ²) (cm ³ /sec)
1.81、 0.008、 650、 10 ⁻⁷

比較例 1

人造黒鉛を粉砕機アトマイザーで粉砕分級して次の黒鉛粉末を得た。

アスペクト比	粒 度
3～7	104 μ m篩下 44 μ m篩下
70%	全 量 53%

以下、実施例と同様にして薄板を作製した。特性は下記の通りであつた。

嵩密度、電気比抵抗、曲げ強さ、通気率 (g/cm ³) (Ω-cm) (kg/cm ²) (cm ³ /sec)
1.79、 0.009、 350、 10 ⁻⁴

比較例 2

人造黒鉛を粉砕機アトマイザーで粉砕し、分級して次の粒度分布の黒鉛粉末を得た。

53 μ m以下	53～88 μ m	88～177 μ m
8重量%	31重量%	61重量%

又、これらの黒鉛粉末のいずれもアスペクト比が3以上のものが70%以上を占めているものであつた。

市販イソプロピルアルコールをフェノール樹脂に20%添加したものを20重量部、そして前記黒鉛粉末を80重量部を混合しスラリーとした。このスラリーを乾燥して金型内に5 kg/cm²の加圧下93℃まで4分で予備加熱を行ない他の条件は実施例と同様にして10枚の薄板を成形した。この10枚の薄板成形体と実施例で製作した10枚の薄板成形体の通気率測定結果を第1表に示す。

第 1 表

比較例 2	通気率 (cm ³ /sec)	実施例	通気率 (cm ³ /sec)
薄板 1	5 × 10 ⁻⁴	薄板 1	3 × 10 ⁻⁶
// 2	7 × 10 ⁻⁴	2	2 × 10 ⁻⁶
// 3	4 × 10 ⁻⁵	3	8 × 10 ⁻⁷
// 4	8 × 10 ⁻⁵	4	2 × 10 ⁻⁷
// 5	2 × 10 ⁻⁴	5	5 × 10 ⁻⁷
// 6	5 × 10 ⁻⁵	6	3 × 10 ⁻⁷
// 7	4 × 10 ⁻⁶	7	4 × 10 ⁻⁶

比較例 2	通気率 (cm^3/sec)	実施例	通気率 (cm^3/sec)
// 8	3×10^{-4}	8	1×10^{-7}
// 9	9×10^{-4}	9	5×10^{-7}
// 10	1×10^{-3}	10	5×10^{-6}

池用セパレーターとして信頼性の高い気密性を有していることが分る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の成形に使用される鋳型の1例である。

1……型枠、2……上型、3……下型。

以上の結果より本発明により得られる薄板は電

第1図

